PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5: C07C 67/29, 69/52, 69/24

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 90/13533

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

15. November 1990 (15.11.90)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP90/00630

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. April 1990 (19.04.90)

(30) Prioritätsdaten:

P 39 14 131.4

C07C 69/30

28. April 1989 (28.04.89)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, D-4250 Bottrop (DE). RATHS, Hans-Christian [DE/DE]; Hügelstraße 82, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). FRIEDRICH, Klaus [DE/DE]; Marconistraße 13, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HERRMANN, Klaus [DE/DE]; Köpenicher Straße 33, D-4019 Monbeim (DE) heim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: THE USE OF CALCINED HYDROTALCITES AS CATALYSTS FOR ETHOXYLATING OR PROPOXYLA-TING FATTY ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON CALCINIERTEN HYDROTALCITEN ALS KATALYSATOREN FÜR DIE ET-HOXYLIERUNG BZW. PROPOXYLIERUNG VON FETTSÄUREESTERN

(57) Abstract

As catalysts for the ethoxylation or propoxylation of fatty acids having 8 to 22 carbon atoms with monoalkanoles with 1 to 22 carbon atoms or polyoles with 2 to 6 hydroxyl groups and 2 to 15 carbon atoms, calcined hydrotalcites provide the desired products with high outputs and a narrow bandwidth of the homolog distribution of the ethoxylation or propoxylation products.

(57) Zusammenfassung

Calcinierte Hydrotalcite ergeben als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Fettsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Monoalkanolen oder mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweisenden Polyolen die gewünschten Produkte mit hohen Ausbeuten und mit einer engen Bandbreite der Homologenverteilung der Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte.

+ Siehe Rückseite

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskor
AU	Australiun	FI	Finnland	ML	Mali
₽8	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritaniun
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Gricchenland	NO	
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Norwegen Rumänien
BR	Brasilien	ıπ	Italien	SD	
CA	Kanada	JР	Janan		Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Scnegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK		TD	Tschad
DE	Deutschland, Bundesrepublik		Sri Lanka	TC	Togo
DK	Dänemark	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DA	Dancmark	MC	Menaco		

- 1 -

Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

Hydrotalcit ist ein natürliches Mineral mit der Idealformel

Mg6Al2(OH)16CO3.4H2O

dessen Struktur von derjenigen des Brucits (Mg(OH)₂) abgeleitet ist. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit zeolithischen Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden. Der Schichtaufbau wird in dem Röntgenpulverdiagramm deutlich (ASTM-Karte Nr.14-191), das zur Charakterisierung herangezogen werden kann.

- 2 -

Es sind auch synthetische Hydrotalcite bekannt, die z.B. in den DE-C 1 592 126, DE-A 3 346 943, DE-A 3 306 822 und EP-A 0 207 811 beschrieben sind.

In natürlichen und synthetischen Produkten kann das $\mbox{Mg}^{2+}:\mbox{Al}^{3+}-\mbox{Verh\"{a}ltnis}$ zwischen etwa 1 und 5 variieren. Auch das Verhältnis von OH-:CO32- kann schwanken. Natürliche und synthetische Hydrotalcite können durch die allgemeine Formel I

$$Mg_XAl(OH)_Y(CO_3)_Z$$
 . n H₂O (I)

näherungsweise beschrieben werden, wobei die Bedingungen 1 < x < 5, y > z, (y + 2z) = 2x + 3 und 0 < n < 10 gelten. Unterschiede in der Zusammensetzung der Hydrotalcite, insbesondere bezüglich des Wassergehaltes, führen zu Linienverschiebungen im Röntgenbeugungsdiagramm.

Natürliche oder synthetische Hydrotalcite geben beim Erhitzen bzw. Calcinieren kontinuierlich Wasser ab. Die Entwässerung ist bei 200°C vollständig, wobei durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte, daß die Struktur des Hydrotalcits noch erhalten geblieben ist. Die weitere Temperaturerhöhung führt unter Abspaltung von Hydroxylgruppen (als Wasser) und von Kohlendioxid zum Abbau der Struktur. Natürliche und nach verschiedenen Verfahren, z.B. gemäß den obigen Veröffentlichungen, hergestellte synthetische Hydrotalcite zeigen bei der Calcinierung ein generell ähnliches Verhalten.

Calcinierte Hydrotalcite sind bereits für verschiedene Zwecke eingesetzt worden, z.B. als Absorptionsmittel sowie bei Umsetzungen von Alkylenoxiden mit Alkylacetaten zur Herstellung von Mono-, Di- und Triethylenglykolethylether-acetaten, vgl. JP-A 56/36 431, referiert in C.A.95(11)97 099m (1981).

Für Polyalkoxylate ist eine enge Bandbreite des Polyalkoxylierungsgrades von besonderer Bedeutung, vgl. JAOCS, Vol. 63, 691 - 695 (1986), und HAPPI, 52 - 54 (1986).

Es wurde nun gefunden, daß man unter erfindungsgemäßer Verwendung calcinierter Hydrotalcite als Katalysatoren Fettsäureester der eingangs genannten Art bei kurzen Reaktionszeiten mit hohen Ausbeuten polyalkoxylieren kann und die Reaktionsprodukte mit einer engeren Bandbreite bzw. Homologenverteilung als bei der Verwendung des üblicherweise als Katalysator eingesetzten Natriummethylats erhalten werden können.

Für die Zwecke der Erfindung eignen sich sämtliche der durch Calcinierung aus den eingangs genannten natürlichen und/oder synthetischen Hydrotalciten erhältlichen Katalysatoren; bevorzugt sind Hydrotalcite, die vor der Calcinierung die allgemeine Formel I

$$Mg_XAl(OH)_Y(CO_3)_z$$
 . n H₂O (I)

mit den oben angegebenen Bedingungen für x, y, z und n aufweisen; besonders bevorzugt sind Werte für x von 1,8 bis 3.

Die erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite weisen den Vorteil auf, daß sie in das Reaktionsgemisch der Alkoxylierung leicht eingearbeitet werden und wegen ihrer Unlöslichkeit in dem Reaktionsgemisch durch einfache Maßnahmen wieder abgetrennt werden können. Sie können jedoch auch in den Reaktionsgemisch verbleiben, wenn ihre Anwesenheit bei der Weiterverwendung der Reaktionsprodukte nicht stört.

Beispiele für erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten alkoxylierbare Fettsäureester der eingangs genannten Art sind im folgenden aufgeführt, wobei

- 4 -

zunächst die Fettsäurekomponente der Fettsäureester und anschließend die Alkoholkomponente derselben getrennt aufgezählt werden.

Fettsäuren:

Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, z.B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Soyaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz; spezielle Beispiele sind Capryl-, Caprin-, Laurin-, Laurolein-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Arachin-, Gadolein-, Behen-, Brassidin- und Erucasäure; weiterhin methylverzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, die bei der Dimerisierung von den entsprechenden ungesättigten Fettsäuren als Nebenprodukte entstehen.

Hydroxyfettsäuren:

Natürliche oder synthetische Hydroxyfettsäuren, insbesondere mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, z.B. Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure.

Alkanole:

Gesättigte oder ungesättigte Monoalkanole, insbesondere Hydrierungsprodukte der oben genannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivate derselben wie Methylester oder Glyceride; aliphatische oder cyclische Alkanole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol und

Cyclohexanol; einschließlich der von den vorgenannten Monoalkanolen abgeleiteten Guerbet-Alkohole.

Polyole:

Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, und Zuckeralkohole, insbesondere Sorbitan.

Wie bereits eingangs ausgeführt wurde, können im Falle von Estern der oben genannten Fettsäuren mit den vorgenannten Polyolen diese auch als Partialester bzw. Partialesterenthaltende technische Estergemische, insbesondere in Form von Glyceriden, vorliegen.

Die Struktur der erfindungsgemäß erhaltenen ethoxylierten bzw. propoxylierten Fettsäureester ist nicht immer eindeutig feststellbar. Monoalkanolester und Polyolvollester von Fettsäuren reagieren - mit hoher Wahrscheinlichkeit unter Einschub von Ethylenoxy- und/oder Propylenoxy-Einheiten in die Esterbindung - zu praktisch hydroxylgruppenfreien Endprodukten. Die Struktur der hydroxylgruppenhaltigen Produkte, die bei der Reaktion von Polyolpartialestern von Fettsäuren oder Monoalkanolestern von Hydroxyfettsäuren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid entstehen, ist nicht bekannt; hier sind auch Reaktionen an den freien OH-Gruppen denkbar, und zwar insbesondere bei freien, primären OH-Gruppen.

Die erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten herzustellenden Derivate sind handelsübliche Produkte, so daß sich einen nähere Erläuterung erübrigt. Typische Vertreter dieser Derivate sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 41 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 25 mol Ethylenoxid an 1 mol gehärtetes Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 7 Gew.-Teilen

Ethylenoxid an 10 Gew.-Teile eines Palmitinsäure-/Stearinsäuremono-/diglyceridgemisches mit einem Anteil von 40 bis 45 Gew.-% Monoglycerid und Anlagerungsprodukte von 20 mol Ethylenoxid an 1 mol Sorbitanmonostearat.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungform der Erfindung setzt man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, den Reaktionsgemischen zu.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden calcinierten Hydrotalcite können aus den natürlichen oder synthetischen Hydrotalciten durch mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen von über 100°C erhalten werden; besonders bevorzugt sind Calcinierungstemperaturen von 400 bis 600°C.

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele und eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

Beispiel 1.

Ricinusöl + 1,4 mol Ethylenoxid.

Ein handelüblicher synthetischer Hydrotalcit wurde 4 h bei 500°C calciniert.

Zur Umsetzung eines handelsüblichen Ricinusöls mit Ethylenoxid (Molverhältnis 1: 1,4) wurde das Ricinusöl in einem
Druckreaktor vorgelegt und mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf
erwartetes Endprodukt, des zuvor erhaltenen calcinierten
Hydrotalcits versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff
gespült und 30 min lang bei einer Temperatur von 100°C
evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 165 - 175°C
gesteigert und die gewünschte Menge Ethylenoxid bei einem
Druck von 3 bis 5 bar aufgedrückt. Nach Beendigung der
Reaktion ließ man 30 min. nachreagieren (Gesamtzeit der
Reaktion: 3 h). Nach dem Abfiltrieren von suspendiertem
Katalysator erhielt man das gewünschte Reaktionsgemisch mit
einer Verseifungszahl von 155 (theor.: 138).

Beispiel 2.

Methyllaurat + 2 mol Ethylenoxid.

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Laurinsäuremethylester und 2 mol Ethylenoxid bei einer Reaktionszeit von 0,75 h das gewünschte Produkt mit einer Verseifungungszahl von 185 (theor.: 185,7).

- 8 -

7

Beispiel 3.

Rüböl + 3 mol Ethylenoxid.

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Rüböl das oben genannte Ethoxylierungsprodukt mit einer Verseifungszahl von 150 (theor.: 130). Die Gesamtreaktionszeit betrug 2,5 h.

Vergleichsbeispiel.

Das Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle des dort eingesetzten calcinierten Hydrotalcits Natriummethylat als Katalysator verwendet wurde. Die Zusammensetzung des erhaltenen Ethoxylierungsproduktes wurde gaschromatographisch (in Flächenprozent) ermittelt, und mit derjenigen des Produktes des Beispiels 2 verglichen; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Bezeichnung "EO-Grad" bedeutet die Anzahl der an Methyllaurat angelagerten Ethylenoxidmoleküle, wobei ein Ethoxylierungsgrad von 0 nicht umgesetztes Ausgangsprodukt bedeutet.

Die Tabelle zeigt, daß in dem Produkt des Vergleichsbeispiels die Menge des nicht umgesetzten Ausgangsproduktes um
den Faktor 2 höher und die Menge des gewünschten Endproduktes mehr als 3 mal niedriger als in dem Produkt des
Beispiels 2 ist.

- 9 -

Tabelle

Homologenverteilung bei der Ethoxylierung von Methyllaurat

EO-Grad	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel
	(Flächer	prozent)
0	21 2	
0	31,3	60,0
1	12,1	11,2
2	14,1	4,2
3	12,2	3,3
4	9,6	3,0
. 5	5,8	4,2
6	4,3	2,8
7	3,2	2,6
8	2,4	2,3
9	1,8	2,0
10	1,4	1,7
11	0,9	1,2
12	0,6	0,9

Patentansprüche

- 1. Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte oder ungesättigte Fettsäure- C_1-C_4 -alkylester ethoxyliert bzw. propoxyliert.
- 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Glyceride von gegebenenfalls monohydroxysubstituierten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ethoxyliert bzw. propoxyliert.
- 4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite vor dem Calcinieren eine Zusammensetzung der Formel I

$$Mg_XAl(OH)_V(CO_3)_Z$$
 . $n H_2O$ (I)

aufweis n, in der die Bedingungen 1 < x < 5, y > z, (y + 2z) = 2x + 3 und 0 < n < 10 gelten.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Hydrotalcite der allgemeinen Formel I

$$Mg_xAl(OH)_y(CO_3)_z$$
 . n H₂O

x eine Zahl von 1,8 bis 3 ist und y, z sowie n wie oben definiert sind.

- 6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C calciniert wurden.
- 7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet daß man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, einsetzt.

INTERNATI NAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/00630

	I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) 6					
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC						
IPC ⁵ :	С	07 C 67/29, C 07 C 6	9/52, C 07 C 69/24,	CU/ C 69/30		
(). FIELD	S SEARCE		Auto-Combad 2			
		Minimum Docume				
Classification	on System		Classification Symbols			
IPC ⁵	IPC ⁵ C 07 C 69/00, C 07 C 67/00					
		Documentation Searched other to the Extent that such Documents	than Minimum Documentation are included in the Fields Searched ^o			
_						
III. DOCU	MENTS C	ONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to Claim No. 13		
Category *	Citat	ion of Document, 11 with Indication, where app	ropriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 15		
P		A, 0339426 (HENKEL) 2 November 1989 see claims 1-6		1,4-7		
Y		lical Abstracts, vol. 95, No. 11, 14 September 1981, (Columbus, Ohio, US), see page 590, abstract 97099m, & JP, A, 8136431 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 9 April 1981 ed in the application				
У		A, 2251542 (NISSO PET INDUSTRIES) 13 June 1975 see page 1, lines 1-8 page 4, line 26		1-3		
*Special categories of cited documents: 19 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the principle or theory underlying the invention of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to establish the publication date of another which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention "Y" docume						
citation or other special reason (as specially) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document member of the same patent family				or more other such docu- bylous to a person skilled		
IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search Date of Mailing of this International Search Report						
		90 (18.06.90)	9 July 1990 (09.07			
	International Searching Authority Signature of Authorized Officer					
	International Services Asserts					
marof	European Patent Office					

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000630 SA 36057

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 29/06/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

FR-A- 2251542 13-06-75 JF JF JF CF	P-A- P-A- H-A-	3334989 ,C51054513 50077311 50077312	02-11-89 26-10-89 13-05-76 24-06-75 24-06-75
JF JF CF DF	P-A- P-A- H-A-	50077311 50077312	24-06-75 24-06-75
NI SI SI U: Al BI	E-A, B B-A- L-A- E-B- E-A- S-A- U-A- E-A- S-A-	7415070 419642 7414313 4115415 7549174	31-03-80 31-07-75 27-07-77 21-05-75 17-08-81 20-05-75 19-09-78 20-05-76 14-03-75 10-05-77

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000630 SA 36057

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 29/06/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0339426	02-11-89	DE-A- 3843713 AU-A- 3334989	02-11-89 26-10-89
FR-A- 2251542	13-06-75	JP-A,B,C51054513 JP-A- 50077311 JP-A- 50077312 CH-A- 616399 DE-A,B,C 2454616 GB-A- 1480945 NL-A- 7415070 SE-B- 419642 SE-A- 7414313 US-A- 4115415 AU-A- 7549174 BE-A- 822353 US-A- 4022808	13-05-76 24-06-75 24-06-75 31-03-80 31-07-75 27-07-77 21-05-75 17-08-81 20-05-75 19-09-78 20-05-76 14-03-75 10-05-77

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/00630

I. KLASSIFI	KATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei r	mehreren Klassifikationssymbolen sind alle a	nzugeben) ⁶
Nach der Ir	nternationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der	nationalen Klassifikation und der IPC	
Int.CI ⁵	C 07 C 67/29, C 07 C 69/52	2, C 07 C 69/24, C 07	C 69/30
II. RECHERC	HIERTE SACHGEBIETE		
Klassifikationss	Recherchierter M	ingestprüfstoff / Klassifikationssymbole	
Kidisirikations	• 1		
Int.Cl. ⁵	C 07 C 69/00, C 07 C 6	57/00	
,	Recherchierte nicht zum Mindestprufstoff g unter die recherchierte		
	GIGE VERÖFFENTLICHUNGEN9		T
Art* Ke	nnzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich	n unter Angabe der maßgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. 13
P	EP, A, 0339426 (HENKEL) 2. November 1989 siehe Ansprüche 1-6		1,4-7
	Chemical Abstracts, Band 95, 14. September 1981, (Col siehe Seite 590, Zusamme & JP, A, 8136431 (MITSUI INC.) 9. April 1981 in der Anmeldung erwähnt	1,6,7	
Y F	FR, A, 2251542 (NISSO PETROC 13. Juni 1975 siehe Seite 1, Zeilen 1- 10 - Seite 4, Zeile 26		1-3
1			
"A" Veroffenti definiert, "E" älteres Do tionalen A	aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist ekument, das jedoch erst am oder nach dem interna- unmeldedatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach de meldedatum oder dem Prioritätsdatum ist und mit der Anmeldung nicht kollik Verständnis des der Erfindung zugru oder der ihr zugrundeliegenden Theorie	veräffentlicht worden liert, sondern nur zum näeliegenden Prinzips
zweifelhaf fentlichun nannten V	gsdatum einer anderen im Recherchenbericht ge- eröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem	"X" Veröffentlichung von besonderer Beder te Erfindung kann nicht als neu oder at keit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Beder	of erfinderischer Tätig- utung; die beanspruch-
"O" Veröffenti eine Benu bezieht	tichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, stzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen	te Erfindung kann nicht als auf erfin ruhend betrachtet werden, wenn die einer oder mehreren anderen Veröffent gorie in Verbindung gebracht wird und	derischer Tätigkeit be- Veröffentlichung mit Hichungen dieser Kate-
	lichung, die vor dem internationalen Anmeldeda- nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffent- en ist	einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbei	n Patentfamille ist
IV. BESCHEIN	 		
	Abschlusses der internationalen Recherche .8. Juni 1990	Absendedatum des internationalen Rechere 0 9, 07, 90	chenberichts
Internations	ale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bedienst	eten
	Europäisches Patentamt	M. Pezs	M. PEIS